

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.
009756895

WPI Acc No: 1994-036746/199405

Solventless or high solids-contg. organopolysiloxane compsn. - contg.
alkenyl-terminated polypolyorganosiloxane crosslinker, used as pressure
sensitive adhesive e.g. for tapes, labels etc.

Patent Assignee: GENERAL ELECTRIC CO (GENE)

Inventor: COOPER W E; GRISWOLD R M; LIN S B

Number of Countries: 005 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 581539	A2	19940202	EP 93305835	A	19930723	199405 B
CA 2101708	A	19940131	CA 2101708	A	19930730	199416
JP 6166861	A	19940614	JP 93184543	A	19930727	199428
EP 581539	A3	19940615	EP 93305835	A	19930723	199526

Priority Applications (No Type Date): US 92923111 A 19920730

Cited Patents: No-SR.Pub; EP 269454; EP 355991; EP 506371; EP 506372; EP
537784

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 581539 A2 E 13 C08L-083/04

Designated States (Regional): DE FR GB

JP 6166861 A 12 C09J-183/07

CA 2101708 A C08L-083/04

EP 581539 A3 C08L-083/04

Abstract (Basic): EP 581539 A

A curable organopolysiloxane compsn. comprises (A) 50-75 wt. % of a
resinous copolymer having units of the formula $R_3SiO_{1/2}$ (I) and $SiO_{4/2}$
(II) in a molar ratio of 0.6-0.9 and contg. 0.5-5 wt. % hydroxyl
radicals; (B) a hydride-terminated organopolysiloxane having a
viscosity of 10-1000 cps. at 25 deg.C and having the formula
 $(R_1)_2HSiO(R_1)_2SiO)_x(R_1HSiO)_ySiH(R_1)_2$ (III); (c) an alkenyl silicone
blend comprising (1) 0-90 moles. % of an alkenyl-terminated
organopolysiloxane polymer with a viscosity of 10-500 cps at 25 deg. C
and having the formula $R_2(R_3)_2SiO((R_3)_2SiO)_2Si(R_3)_2R_2$ (IV) and (2)
10-100 mole % of a Si-bonded alkenyl crosslinker which is based on the
total available alkenyl gps. in the blend allowing for more than 2
Si-bonded alkenyl gps. per chain or mol; wherein (B) and (C) are
present in amts. of 25-50 wt. % based on (A)+(B)+(C) and provide a
total SiH/Si alkenyl ratio of 1.1:1-15:1; (D) an effective amt. of a
hydrosilation catalyst; and (E) 0-40 wt. % of organic solvent.

In formula, R = monovalent 1-6C hydrocarbon; R1 = 1-10C alkyl or
aryl; $x + y = 1-500$; $y = 0-10$; R2 = 1-10C alkenyl; R3 = 1-10C alkyl or
aryl; $z = 1-300$.

USE/ADVANTAGE - The compsn. is used as a pressure sensitive
adhesive (claimed) e.g. for tapes, labels, emblems and other decorative
or informative signs. The compsn. is solventless or high solids-contg.
and forms an adhesive having excellent tack and adhesive properties.

Dwg.0/0

Derwent Class: A26; A81; G03

International Patent Class (Main): C08L-083/04; C09J-183/07

International Patent Class (Additional): C08L-083/05; C08L-083/07;

C09J-007/02; C09J-183/04; C09J-183/05; C09J-183/06

(19)日本特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-166861

(43)公開日 平成6年(1994)6月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 183/07	J G F	8319-4 J		
183/05				
183/06				

審査請求 未請求 請求項の数10(全 12 頁)

(21)出願番号	特願平5-184543	(71)出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、リバーロード、1番
(22)出願日	平成5年(1993)7月27日	(72)発明者	ジャオウ・バーン・リン アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、ダグラス・コート、934番
(31)優先権主張番号	9 2 3 1 1 1	(72)発明者	ロイ・メルヴィン・グリスワルド 群馬県伊勢崎市中央町1番11号 レヂオン スイセダキ905号
(32)優先日	1992年7月30日	(74)代理人	弁理士 生沼 徳二
(33)優先権主張国	米国(US)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固形分含量が高いシリコーン感圧接着剤組成物用のビニル架橋剤

(57)【要約】

【目的】 硬化すると粘着力和剥離接着力が高い感圧接着剤を生成することができる無溶剤型または固形分高含有のオルガノポリシロキサン組成物が提供される。

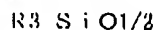
【構成】 この組成物は、(A) 13 Si O_{1/2} 単位と Si O_{4/2} 単位からなるトルエン可溶性樹脂質コポリマー、(B) 25℃で約10～約1000センチボイズの粘度を有する水素で末端が停止したオルガノポリシロキサン、(C) (i) アルケニルで末端が停止したポリオルガノシロキサンポリマー・0～約90モル%と(ii) ケイ素に結合したアルケニル基を鎖または分子当たり2個より多く含有するシロキサンポリマー、約10～100モル%とからなるアルケニルシリコーンブレンド、

(D) 触媒量のヒドロシリル化用触媒、(E) 0～約40重量%の有機溶剤からなる。成分(B)と(C)は、全SiH/Siアルケニルの比が約1.1:1から約15:1となるのに充分な量で存在する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬化性オルガノポリシロキサン組成物であつて、

(A) 組成物の(A)、(B)および(C)の総重量の約50～約75重量%の、

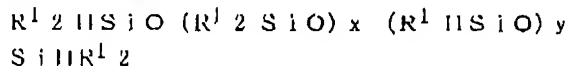


および



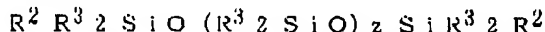
【式中、Rは各々1～約6個の炭素原子を有する一価の炭化水素基である】の単位からなる樹脂質コポリマーであつて、コポリマーの総重量を基準にして約0.5～約5重量%のヒドロキシル基を含んでおり、 $R^3 Si O_{1/2}$ 単位と $Si O_{4/2}$ 単位とのモル比が約0.6～約0.9であるコポリマー、

(B) 25℃で約10～約1000センチボイズの粘度を有し、一般式



【式中、 R^1 は各々独立して、1～約10個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基であり、xとyの和は約1から約500までであり、yは0から約10までである】をもつ水素で末端が停止したオルガノポリシロキサン、

(C) アルケニルシリコンブレンドであつて、(i) 25℃で約10～約500センチボイズの粘度を有し、一般式



【式中、 R^2 は1～約10個の炭素原子を有するアルケニル基であり、 R^3 は1～約10個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基であり、zは1から約300までである】をもつアルケニルで末端が停止したポリオルガノシロキサンポリマー-0～90モル%と、(ii) ケイ素に結合したアルケニル基を鎖または分子当たり2個より多く含有し、ブレンド中の利用できるアルケニル基全体を基準にして10～100モル%のケイ素に結合したアルケニル架橋剤とからなるブレンド【ただし、

(B)と(C)は、(A)、(B)および(C)の総重量を基準にして約25～約50重量%の量で存在し、全 $Si H / Si$ アルケニルの比は約1.1:1から約15:1である】、

(D) 触媒量のヒドロシリル化用触媒、ならびに

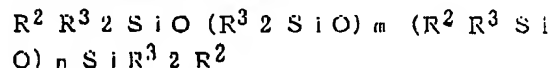
(E) 組成物の(A)、(B)、(C)、(D)および(E)の総重量を基準にして0～約40重量%の有機溶剤からなる組成物。

【請求項2】 Rがメチルであり、 R^1 がメチルであり、yが0であり、かつ R^3 がメチルである、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 全 $Si H / Si$ アルケニルの比が約1.26:1から約5:1である、請求項1記載の組成物。

【請求項4】 前記(C) (ii) のケイ素に結合したア

ルケニル架橋剤が、一般式



【式中、 R^2 および R^3 は請求項1に定義されており、mおよびnの値は、ポリマー鎖に対するアルケニル基の重量パーセントとして定義されるアルケニルの重量%が約0.05～約5.0重量%となるような値である】を有する線状のアルケニル含有オルガノポリシロキサンである、請求項1記載の組成物。

【請求項5】 前記(C) (ii) のケイ素に結合したアルケニルオルガノポリシロキサンが、($R^1_p R^2_q Si O_{1/2}$) および/または ($R^1_r R^2_s Si O_{2/2}$) ならびに $R^3 Si O_{3/2}$ および/または $Si O_{4/2}$ を含有する樹脂質コポリマーである【ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 は請求項1に定義されており、pおよびqはそれぞれ独立して0、1、2または3であり、rおよびsはそれぞれ独立して0、1または2である】、請求項1記載の組成物。

【請求項6】 R^2 がビニルである、請求項5記載の組成物。

【請求項7】 (i) が遷移金属錯体触媒である、請求項1記載の組成物。

【請求項8】 さらに、ヒドロシリル化用触媒の阻害剤も含んでいる、請求項1記載の組成物。

【請求項9】 感圧接着剤を使用して感圧粘着面を生成させる方法であつて、(i) 請求項1記載の硬化性組成物を支持体の少なくともひとつの表面に塗布し、(ii) 工程(i)で塗布した前記組成物を約80～約250℃の温度に加熱して前記組成物を硬化させる工程からなる方法。

【請求項10】 支持体が固体の支持体または可塑性の支持体である、請求項9記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感圧接着剤組成物を形成するのに適したシリコン組成物に係る。特に本発明は、粘着力と接着特性に優れた感圧接着剤組成物を形成するのに適した、ビニルで架橋される無溶剤型または固形分高含有の付加硬化性シリコン組成物に係る。

【0002】

【従来の技術】 本明細書中で使用する「感圧接着剤(粘着剤)」(PSA)という用語は、ある表面に接することができ、しかもその表面に痕跡量以上の接着剤を移行させることなくその表面から剥離することができ、かつこの接着剤はその粘着および接着強さをいくらかまたは完全に保持しているので同じかまたは別の表面に再度接着することができるような接着剤をさす。

【0003】 シリコン感圧接着剤は、感圧接着剤に要求される特性である接着強さ、粘着力および凝集強さが優れている。加えて、シリコン感圧接着剤は、シリコ

ーンの特徴である耐熱性、耐寒性、誘電特性などもっており、したがって電気絶縁テープ（信頼性が高くない）や、高温と低温に対して耐性でなければならない各種感圧製品に広く使われている。

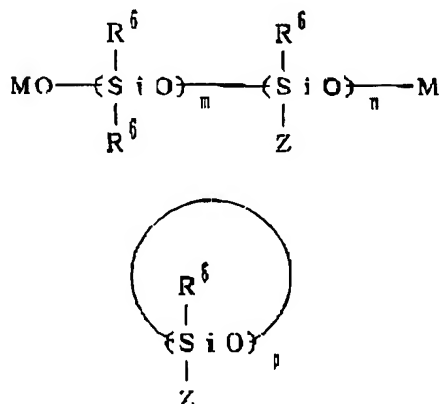
【0004】シリコーン感圧接着剤の使用に伴うひとつの欠点は、大量の有機溶剤を含有する組成物から感圧接着剤を製造する際、可燃性で揮発性の有機化合物（たとえば有機溶剤）を使用し、取扱い、また放出することである。溶剤は一般に、組成物の粘度をその硬化性組成物が加工・処理し易くなる程度まで低下させる目的で使用する。したがって、感圧接着剤の製造に使用する無溶剤型または固形分含量の高い（すなわち、溶剤含量の低い）ポリオルガノシロキサン組成物を提供することが望ましい。

【0005】従来の感圧接着剤のもうひとつの欠点は、過酸化触媒を使用して感圧接着剤を有効に硬化させるには高温（たとえば165℃）が必要なことである。そのような感圧接着剤は、高温に対して敏感な基板、たとえばポリオレフィンを裏打ちした基板にはそれらの温度不適合のために使用することができない。硬化して感圧接着剤組成物を形成することができる付加硬化性シリコーン組成物は業界で公知である。

【0006】ボードマン(Boardman)の欧州特許出願第0355991号は、固形分が高く、すなわち、一般に95重量%を越え、好ましくは98重量%を越え、(a) $R^1R^{11}R^{111}SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位から構成されるベンゼン可溶性樹脂質コポリマーであって、その1~4重量%の範囲のケイ素に結合したヒドロキシル基を含有するコポリマー、(b) ジオルガノアルケニルシロキサンで末端がブロックされたポリジオルガノシロキサン、(c) ジオルガノ水素シロキサンで末端がブロックされたポリジオルガノシロキサン、(d) 架橋剤、および(e) ヒドロシリル化用触媒からなる感圧接着剤組成物に関する。この特許で使用されている架橋剤は、次の一般式を有する低分子量または高分子量のポリオルガノシロキサンの中から選択されている。

【0007】

【化1】



【0008】ここで、 R^6 は各々が一価の飽和ヒドロカルビル基を表わし、 n と m はそれぞれ0から約1000までの数であり、 p は3か4であり、 Z はビニル基または水素であり、 M は $R^a R^b R^c Si$ および $R^d R^e Z Si$ (R^a, R^b, R^c, R^d, R^e は各々一価の飽和ヒドロカルビル基)の中から選択されたシリル基である。また、(d)と(c)中に存在するアルケニル基の総数の割合は0.8から1.2の範囲である。すなわち、ケイ素に結合した水素原子の総数とアルケニル基の総数との比は0.83~1.25:1の範囲である。ボードマン(Boardman)の欧州特許に挙げられている実施例の示すところによると、そこで作成された感圧接着剤の粘着特性は低いし中程度であった。この特許には、1.25:1より大きい SiH/Si ビニル比で、有用な感圧接着特性（特に粘着性）を得ることができるということは教示されていない。高い剥離接着と共に粘着特性が高まった無溶剤型または固形分含量の高い感圧接着剤を提供することが望ましいであろう。

【0009】ハーン(Hahn)らの米国特許第3,983,298号は、本質的に(a)基本的 $R^3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位で構成される固体のベンゼン可溶性樹脂コポリマー50~60重量部、(b)25℃で20,000~1,000,000センチポイズの粘度を有するビニルで末端が停止したポリジオルガノシロキサン40~50重量部、(c)(a)と(b)の全体中のオレフィン性不飽和基当りに対してケイ素に結合した水素原子が1.0~20.0個となる用に充分な量の水素含有オルガノポリシロキサン、および(d)白金含有触媒で構成される成分を混合することによって得られる感圧接着剤として使用するのに適した組成物に関する。この特許で指摘されているように、 $R^3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位を含有するベンゼン可溶性の樹脂コポリマー（以後、「MQ樹脂」ということもある）と低粘度のシリコーンとの混合物をベースとする従来技術の組成物は、感圧接着剤組成物を形成しない。

【0010】ムラカミ(Murakami)らの米国特許第4,774,297号では、上記ハーン(Hahn)らの特許で使用したものより高い粘度を有するビニル官能性ポリシロキサンを使用する感圧接着剤の製造が教示されている。この特許は、(A)25℃で少なくとも500,000センチポイズの粘度を有するビニルで末端が停止したポリジオルガノシロキサン30~70重量部、(B) $R^3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位を含有するオルガノポリシロキサン70~30重量部、(C)ケイ素に結合した水素原子がアルケニル基当り1~20個となるのに充分な量のオルガノ水素シロキサン、(D)白金含有触媒、および(E)有機溶剤25~100重量部からなる、粘着力と接着強さに優れた感圧接着剤を形成するのに適した組成物に関する。この特許の教示によると、満足のいく製品を得るためには、ビニルポリマーの粘度が

しくは少なくとも1,000,000センチボイズである必要がある。

【0011】ムラカミ(Murakami)らの欧州特許出願第0269454号には、粘着力と接着強さに優れた感圧接着剤を形成するのに適しており、アルケニル基含有シリコーンポリマー、粘着付与性のシリコーン樹脂、オルガノ水素シロキサン、および白金含有触媒からなる組成物が開示されている。この特許によると、感圧接着剤組成物の加工性に対して有害な影響が生じない限りにおいて、アルケニル基含有シリコーンポリマーの分子量に特に制限はない。感圧接着剤組成物が無溶剤であれば、アルケニル基含有シリコーンポリマーの粘度は25℃で高々100,000センチボイズである。溶剤を含有する組成物の場合、アルケニル基含有シリコーンポリマーの粘度は25℃で少なくとも1,000,000センチボイズであるべきである。オルガノ水素ポリシロキサンは、ケイ素に結合した水素原子が組成物中のアルケニル基当たり12~40個となるのに十分な量で存在するべきである。このムラカミ(Murakami)らの特許には、低粘度のビニル官能性シリコーンを使用した感圧接着剤組成物であって、優れた剥離接着と高い粘着特性を有する組成物は開示されていない。

【0012】メドフォード(Medford)らの米国特許第4,988,779号には、溶剤含量が高々5~10重量%であって、25℃での粘度が500~10,000センチボイズであるビニルで末端がブロックされたポリジオルガノシロキサン30~50部、R₃SiO_{1/2}単位とSiO_{4/2}単位を含有するベンゼン可溶性の樹脂コポリマー50~70部、ケイ素に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサン、および白金触媒からなり、感圧接着剤を形成するのに適した組成物が開示されている。水素を含有するオルガノポリシロキサンは、組成物中のオレフィン性不飽和基当たりに対してケイ素に結合した水素原子が1.0~30.0個となるのに十分な量で存在する。この特許に開示されている組成物では低粘度のビニル官能性シリコーンが使われているが、さらに低粘度のビニル官能性シリコーンを使用する感圧接着剤組成物を提供することが相変わらず望まれている。

【0013】硬化したときに高い粘着力と優れた剥離接着強さを有するシリコーン感圧接着剤になる無溶剤型または固形分含量の高い付加硬化性ポリジオルガノシロキサン組成物を提供することが望ましい。さらに、比較的低い温度で硬化して高い粘着力と優れた剥離接着強さを有するシリコーン感圧接着剤になることができる無溶剤型または固形分含量の高い付加硬化性シリコーン感圧接着剤組成物を提供することが望ましい。

【0014】

【発明の概要】本発明において、25℃で500センチボイズ未満の粘度を有するアルケニルで末端が停止した、

ポリオルガノシロキサンを含有する付加硬化性シリコーン組成物が、比較的低い温度で硬化して、高い粘着力と高い剥離接着力を合わせもつ感圧接着剤を形成することができるということが判明した。これらの接着特性は、本発明で規定する範囲内にある、ケイ素に結合した水素原子とケイ素に結合したアルケニル基との比によって左右される。予想に反して、このような組成物は、アルケニルで末端が停止した流体とアルケニル架橋剤流体または樹脂を適切に設計し選択することによって比較的低い粘度で得ることができる。

【0015】本発明により、(A) R₃SiO_{1/2} 単位とSiO_{4/2} 単位で構成された樹脂質コポリマー、

(B) 水素で末端が停止したオルガノポリシロキサン、(C) アルケニルシリコーンブレンド、(D) 触媒、および、場合によって含まれることがある(E) 適切な溶剤からなり、硬化して高い粘着力と高い剥離接着力を有する感圧接着剤を生成することができるオルガノポリシロキサン組成物が提供される。

【0016】本発明の組成物は硬化すると、粘着力が200g/cm²より大きく、好ましくは400g/cm²より大きくて、かつ剥離接着強さが25オンス/インチより大きい感圧接着剤を形成する。本発明の組成物中には溶剤が存在することができるが、未硬化状態における加工性を改善するための溶剤の存在は不必要である。さらに、本発明は感圧接着剤の製造方法も包含する。

【0017】

【発明の詳細な開示】本発明は、オルガノポリシロキサン系感圧接着剤中の架橋剤としてビニルやその他のアルケニルを使用することができ、しかもこれを硬化させることによって高い粘着力と高まった剥離接着力をもつ感圧接着剤を得ることができるという発見に基づいている。

【0018】本発明により、以下の(A)~(E)からなる硬化性オルガノポリシロキサン感圧接着剤組成物が提供される。

(A) 組成物の(A)、(B)、(C)の総重量に対して約50~約75重量%の、

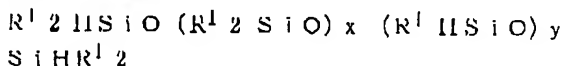
R₃SiO_{1/2}

および

SiO_{4/2}

の単位からなる樹脂質コポリマー。ここで、Rは各々1~約6個の炭素原子を有する一価の炭化水素基である。また、このコポリマーはその総重量を基準にして約0.5~約5重量%のヒドロキシル基を含んでおり、R₃SiO_{1/2} 単位とSiO_{4/2} 単位とのモル比は約0.6~約0.9である。

(B) 25℃で約10~約1000センチボイズの粘度を有し、一般式



をもつ水素で末端が停止したオルガノポリシロキサン。ここで、 R^1 は各々独立して、1～約10個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基であり、 x と y の和は約1から約500までであり、 y は0から約10までである。

(C) 以下の(i)～(ii)からなるアルケニルシリコンブレンド。

【0019】(i) 25℃で約10～約500センチボイズの粘度を有し、一般式

$R^2 R^3 2 SiO(R^3 2 SiO)_x SiR^3 2 R^2$ をもつアルケニルで末端が停止したオルガノポリシロキサンポリマー0～90モル%。ここで、 R^2 は1～約10個の炭素原子を有するアルケニル基であり、 R^3 は1～約10個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基であり、 z は1から約300までである。

【0020】(ii) ケイ素に結合したアルケニル基を鎖または分子当たり2個より多く含有し、ブレンド中の利用できるアルケニル基全体を基準にして10～100モル%のケイ素に結合したアルケニル架橋剤。ただし、

(B)と(C)は、(A)、(B)、(C)の総重量を基準にして約25～約50重量%の量で存在し、全Si/H/Alアルケニルの比は約1:1から約15:1である。

(D) 有効量のヒドロシリル化用触媒。

(E) 組成物の0～40重量%の有機溶剤。

【0021】本発明の組成物は、硬化すると、粘着力が200g/cm²より大きく、好ましくは400g/cm²より大きく、かつ剥離接着強さが25オンス/インチより大きい感圧接着剤を形成する。この組成物中には溶剤が存在することができるが、未硬化状態の加工性を改善するために溶剤の存在が必要とされることはない。さらに、本発明は感圧接着剤の製造方法も包含する。

【0022】本発明の組成物の成分(A)は、この成分から作られる硬化した感圧接着剤に剥離力と粘着力を付与する樹脂質オルガノポリシロキサンポリマーである。この樹脂質ポリマー(A)は $R_3 SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位からなる。ただし、 R は1～約6個の炭素原子を有する一価の炭化水素基である。 R によって表わされる基の例としては、メチル、エチルおよびイソプロピルのようなアルキル基、シクロペンチルおよびシクロヘキセニルのような環式脂肪族基、ならびにフェニル基がある。全 R 基の少なくとも99.5%がアルキル基、好ましくはメチルである。成分(A)は、それぞれ一般式 $R_3 SiO_{1/2}$ と $SiO_{4/2}$ を有する単位のいろいろな組み合わせを含有する。 $R_3 SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とのモル比は約0.6から約0.9までである。

【0023】成分(A)の樹脂質ポリマーは、ポリマーの総重量を基準にして約0.2～約5重量%、好ましくは約1～約3重量%、最も好ましくは約1.5～約

3重量%のヒドロキシル基を含んでいる。このヒドロキシル基は $SiO_{1/2}$ 単位または $R_3 SiO_{1/2}$ 単位のケイ素原子に直接結合している。本発明を実施する際に、成分(A)は組成物の約50～約75重量%でよい。好ましくは、成分(A)は、組成物の約50～約70重量%、最も好ましくは約55～約62重量%である。ここで組成物の重量は(A)、(B)、(C)の重量の合計に基づいている。

【0024】樹脂質ポリマー(A)の製法は業界で公知である。たとえば、ダウト(Daoudt)らの米国特許2,676,182号(引用により本明細書に含まれる)を参照されたい。この特許の方法では、酸性条件下でシリカヒドロゾルをトリオルガノシロキサン単位源(たとえばヘキサメチルジシロキサンのようなヘキサオルガノジシロキサン、または加水分解可能なトリオルガノシラン、たとえばトリメチルクロシラン、またはこれらの混合物など)と反応させ、 $R_3 SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位を有するベンゼン可溶性樹脂ポリマーを回収する。

【0025】樹脂質ポリマー(A)は固体の樹脂質材料であり、キシレンやトルエンのような溶剤に溶かした溶液として、通常は40～60重量%溶液として供されることが多い。本発明の組成物の取扱いを容易にするためには、通常、樹脂質ポリマーの溶液1部を、水素で停止したポリシロキサン(B)の一部または全部に溶解させ、樹脂質ポリマーの溶液の残部をビニル含有ポリシロキサン(C)の一部または全部に溶解させ、得られた各溶液から溶剤をストリッピングして、水素で停止したポリシロキサン(B)に溶解した樹脂質ポリマー

(A)の溶液とビニル含有ポリシロキサン(C)に溶解した樹脂質ポリマー(A)の溶液とを生成する。

【0026】成分(B)は、25℃で約10～1000センチボイズの粘度を示し次の一般式で表わされる、水素で末端が停止したオルガノポリシロキサンである。

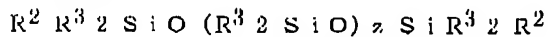
(I) $R^1 2 HSiO(R^1 2 SiO)_x (R^1 HSiO)_y SiH(R^1)_2$

ただし、 R^1 は各々が独立して、1～約10個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基である。 x と y の和の値は、約1から約500まで、好ましくは約20から約400まで、最も好ましくは約60から約300までの範囲の数である。 y の値は、約0から約10まで、好ましくは約0から約5までの範囲の数、最も好ましくは0である。

【0027】水素で末端が停止したオルガノポリシロキサン(B)の粘度は、25℃で約10～約1000センチボイズ、好ましくは25℃で約20～約750センチボイズ、最も好ましくは25℃で約100～約500センチボイズの範囲である。本発明の組成物の成分(C)は、(i)アルケニルで末端が停止したオルガノポリシロキサンと(ii)アルケニルを含有するオルガノポリシ

ロキサンとの組み合わせである。本発明の実施に際し、成分(B)と(C)は組成物の約25～約50重量%を占めることができる。しかし、成分(B)と(C)は組成物の約30～約50重量%であるのが好ましく、組成物の約38～約45重量%が最も好ましい。ただし、重量組成は(A)、(B)、(C)の重量の合計を基準にしている。本発明を実施する際、成分(B)と(C)は、Si-水素/Si-アルケニルのモル比が約1.1:1から約15:1となるのに十分な量で存在する。

【0028】成分(C)(i)は、(A)、(B)および(C)(ii)の混合物と相溶性があり次の一般式を有する、アルケニルで末端が停止したオルガノポリシロキサンである。



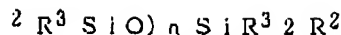
ここで、 R^2 は1～約10個の炭素原子を有するアルケニル基であり、 R^3 は1～約10個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基である。 n の値は、約1から約300まで、好ましくは約20から約250まで、最も好ましくは約60から約200までの範囲の数である。

【0029】成分(C)に好ましいアルケニル基はビニルであり、これは場合によっては成分(C)として唯一のアルケニル基となることができる。本発明の組成物において成分(C)(i)は、ケイ素に結合したアルケニル含量が(C)(i)と(C)(ii)のケイ素に結合したアルケニル含量の合計に対して0から約90モル%まで、好ましくは約20から約80モル%まで、最も好ましくは約40から約70モル%までの範囲となるのに十分な量で存在する。(C)(i)がまったく存在しない場合も本発明の範囲内である。

【0030】アルケニルで末端が停止したオルガノポリシロキサン(C)(i)の粘度は25℃で約10～約500センチポイズの範囲であり、好ましくは25℃で約20～約250センチポイズの範囲であり、最も好ましくは約60～約200センチポイズの範囲である。ケイ素に結合したアルケニル基は、(C)(i)の分子1個当たり約2個が好ましい。

【0031】「相溶性」という用語は、所要量のオルガノアルケニルポリシロキサン(C)(i)が、(A)、(B)および(C)(ii)の混合物に少なくとも部分的に可溶であり、硬化反応に参与しているが硬化が行なわれるまでは本発明の組成物中で均一に分散した状態で存在することを意味している。成分(C)(ii)は、ケイ素に結合したアルケニル基を連鎖当たり2個より多く含有するアルケニル含有オルガノポリシロキサン10～100モル%であり、以下の(1)と(2)より成る群の中から選択される。

(1) 次の一般式を有する線状のアルケニル含有オルガノポリシロキサン流体。



ただし、 R^3 は各々が独立して、約1～約10個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基であり、 R^2 は R^3 であるかまたは約1～約10個の炭素原子を有するアルケニル基(ビニル、アリル、プロペニル、ヘキセニルなど)であり、 $m+n$ の和は少なくとも約150、好ましくは少なくとも約250、最も好ましくは少なくとも約1000である。アルケニル基の重量%は、オルガノポリシロキサンの総重量に対するアルケニル単位の重量%として定義される。これはオルガノポリシロキサンの総重量の約0.05～約5.0重量%、好ましくは約0.1～約3.5重量%、最も好ましくは約0.5～約3重量%の範囲である。

(2) 前記ケイ素に結合したアルケニル基が($R^1 p R^2 q SiO/2$)および/または($R^1 r R^2 s SiO/2$)と $R^3 SiO3/2$ および/または $SiO1/2$ を含有する樹脂質コポリマーである。樹脂質のアルケニル含有シロキサンコポリマー。ただし、 R^1 は各々が独立して、約1～約10個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基であり、 R^2 は各々が独立して、約1～約10個の炭素原子を有するアルケニル基(ビニル、アリル、プロペニル、ヘキセニルなど)であり、 p は0、1、2または3であり、 q は0、1、2または3であり、 r は0、1または2であり、 s は0、1または2であり、 $p+q=3$ 、 $r+s=2$ である。アルケニル基の重量%は、オルガノポリシロキサンの総重量に対するアルケニル単位の重量%として定義される。これはオルガノポリシロキサンの総重量の約0.05～約5.0重量%、好ましくは約0.1～約3.5重量%、最も好ましくは約0.5～約3重量%の範囲である。成分(C)

(ii)は本発明の組成物中で、組成物中のケイ素に結合したアルケニル含量が、約10～約100モル%、好ましくは約20～約80モル%、最も好ましくは約30～約60モル%となるのに十分な量で存在する。

【0033】成分(C)(ii)(i)はビニルを含有するコポリマー-架橋剤が好ましい。成分(C)(ii)

(2)はジメチルビニルを含有する樹脂質コポリマー-架橋剤かまたはメチルビニルを含有する樹脂質コポリマー-架橋剤が好ましい。成分(B)と成分(C)は、全SiII/SiIアルケニル比が約1.1:1～約15:1、好ましくは約1.26:1～約5:1、最も好ましくは約1.3:1～約4:1となるのに十分な量で存在する。あるSiII/SiIアルケニル比を選択すると、その時の(B)と(C)に関する特定の重量要件は、成分(B)の粘度または η の値、ならびに使用する成分(C)

(i)の粘度および選んだアルケニル架橋剤(C)(ii)(1)および/または(C)(ii)(2)の組み合わせに依存する。したがって、適正な接着特性を得るためにはSiII/SiIアルケニルのモル比を制御することが重要であり、このモル比によりその特定の比を満足す

るのに必要な成分(B)と(C)の重量は実質的に定められる。

【0034】本発明の組成物の成分(D)はヒドロシリル化反応を促進する触媒である。このヒドロシリル化反応を促進するのに有用な触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などを使用する貴金属触媒、およびこれらの金属の錯体が包含される。本発明で使用するのに適したヒドロシリル化用触媒の例は、たとえば、アッシュビ(Ashby)の米国特許第3,159,601号および第3,159,662号、ラモロー(Lamoreaux)の同第3,220,970号、カールシュテット(Karstedt)の同第3,914,730号、モディック(Modic)の同第3,516,946号、ならびにジェラム(Jerum)の同第4,029,629号に開示されている。以上の特許はすべて引用により本明細書に含まれるものとする。

【0035】本発明で使用するヒドロシリル化触媒は白金を含有する触媒が好ましい。適切な白金含有ヒドロシリル化用触媒としては、ケイ素に結合した水素原子とケイ素に結合したビニル基の反応を触媒するのに有効なよく知られた形態の白金のいずれも包含され、たとえば、微細に分割された金属白金、微細に分割された担体(アルミナなど)上に担持された白金、クロロ白金酸のような白金化合物、および白金化合物の錯体がある。

【0036】本発明で使用するのに適した他の白金含有ヒドロシリル化触媒としては、アッシュビ(Ashby)の米国特許第3,159,601号および第3,159,662号に記載されている白金-炭化水素錯体、およびラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3,220,970号に記載されている白金アルコラート触媒、ならびにカールシュテット(Karstedt)の米国特許第3,814,730号の白金触媒が包含される。さらに加えて、モディック(Modic)の米国特許第3,516,946号に記載されている塩化白金-オレフィン錯体も本発明に有用である。以上の触媒はいずれも熱的に活性化される。ドラナック(Drahnak)の米国特許第4,510,094号のような光活性な白金触媒も有用である。ここで引用した米国特許はすべて本明細書の開示内容に含まれるものとする。

【0037】(A)、(B)および(C)の混合物に可溶性触媒が好ましく、特に光学的に透明であることが望ましい場合には好ましい。ヒドロシリル化用触媒(D)が本発明の組成物中に存在する量は、(A)、(B)および(C)の合計重量の百万重量部に対して白金が少なくとも0.1重量部となるのに十分なものである。このように少量の触媒は組成物中の微量の不純物によって阻害されることが多いので、白金触媒は少なくとも1.0ppmとなるような量で使用するのが有利である。白金含有触媒の上限に関しては臨界的な意味がないが、費用の点から過剰の使用は避けるべきである。200ppm

までの量が普通だが、使用する(A)、(B)、(C)の合計百万重量部毎に1~70重量部の白金が好ましい。

【0038】本発明の組成物は、成分(E)として、0~約40重量%の有機溶剤、好ましくは約0~約20重量%の有機溶剤、最も好ましくは約0~約10重量%の有機溶剤を含む。適した有機溶剤としては、従来からオルガノシロキサンと共に用いられている沸点が約250℃以下の溶剤のいずれでもよく、たとえば、芳香族炭化水素(たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン)、脂肪族炭化水素(ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン)、ナフサ類(石油エーテル、精製ナフサ)、および酸素含有溶剤(たとえばテトラヒドロフランやエチレングリコールジメチルエーテルのような炭化水素エーテル、メチルイソブチルケトンのようなケトン、酢酸セニルのようなエステル、など)がある。有機溶剤の混合物も成分(E)として使用することができる。

【0039】本発明の組成物の成分はそのまま、または有機溶剤中でのようにいかなる方法でも混合することができる。樹脂質コポリマー(A)は固体であり有機溶剤中で製造したり取り扱ったりする方が便利のため、本発明の組成物の調製時には樹脂を混合する際に有機溶剤を使用するのが好ましい。この有機溶剤は成分(E)に関して上記した溶剤のいずれでもよい。成分の混合はバッチ式にしても連続法にしてもロール練り、ブレンド配合、撹拌などのように業界で公知の技術のいずれかを利用して行なうことができる。

【0040】本発明の組成物の硬化は、(D)の触媒の存在下で(C)中のケイ素に結合したアルケニル基と(B)中の水素基との付加反応によって進行する。架橋に利用されるアルケニル基の数を調節することによって、硬化後の感圧接着剤組成物は、安定性、そしてその結果としてより大きい剥離接着性および粘着特性を示すことになる。

【0041】本発明の組成物は、溶剤を用いても用いなくても、単に(A)、(B)、(C)および(D)を上記割合で互いに混合するだけで製造することができる。成分の混合順序に臨界的な意味はないが、(C)と

(D)は最後に混合するのが好ましい。これは本発明で成分系という。しかし、本発明の組成物を調製するのに最も良い方法は二成分系のものである。すなわち、2つのブレンドを利用するものである。その一方は樹脂質コポリマー(A)(これは混合を容易にするためにほぼ同じ重量の有機溶剤に溶かしてもよい)とオルガノポリシロキサン(B)とを含んでおり、もう一方のブレンドは樹脂質コポリマー(A)(これもまた混合を容易にするためにほぼ同じ重量の有機溶剤に溶かしてもよい)とオルガノポリシロキサン(C)とを含んでいる。このようにして、あらかじめ作成された中間体を形成する。この方法は、SiH/Siアルケニル比の制御が容易にな

るので好ましい。固形分が少なくとも90%、好ましくは約95%の組成物を得るには、最適の感圧接着剤特性を得るために、減圧下1時間約70℃に加熱すると同等な条件下でポリマー/オルガノポリシロキサンブレンドから揮発分を除去すべきである。明らかに、成分

(A) および (B) またはその混合物から揮発分を除去する際には過度の高温は避けるべきである。約120℃、好ましくは約100℃の温度を越えるべきではない。(A)、(B) および溶剤の混合物から揮発分を除去するのは、完全な真空中で約100℃までの温度で行なう。揮発分を除いて冷却した混合物に追加の溶剤を加えて所望の粘度を得ることができる。(A) および

(B) の揮発分を除去した混合物に触媒 (E) を加えると、二成分系の第一の成分の組成が完全になる。第二の混合物は、(A) と (C) (i) および/または (C) (ii) をブレンドした後、完全な真空中約100℃までの温度でブレンドから揮発分を除去して調製する。

(A) と (C) の揮発分を除去して冷却した混合物に少量の付加硬化阻害剤と追加の溶剤を添加して所望の粘度を得ることもできる。これら2つの成分を適当な量で混合することによって最終組成が完了する。

【0042】したがって、本発明の好ましい態様の組成物は以下の(1)～(3)の成分からなる。

(1) 組成物の約50～約75重量%の(A)と組成物の約25～約50重量%の(B)とからなる無溶剤混合物。混合物中の(A)と(B)の合計重量基準。

(2) 組成物の約50～約75重量%の(A)と組成物の約25～約50重量%の(C)とからなる無溶剤混合物。混合物中の(A)と(C)の合計重量基準。

(3) ヒドロシリル化触媒。

【0043】本発明の組成物には、所望により少量の追加成分を添加してもよい。たとえば、組成物の感圧接着特性を実質的に低下させない限り酸化防止剤、顔料、安定剤、充填材などを添加することができる。揮発性の添加剤を添加するのは、溶剤の除去操作がすべて終了した後が好ましい。成分(A)、(B)、(C)および

(D) を混合すると、組成物は触媒され、組成物の温度に直接比例する速度で硬化し始める。本発明の組成物は室温で硬化させることも加熱して硬化させることもできる。加熱硬化を使用する場合、約80～約200℃、好ましくは約105～約200℃、最も好ましくは約135～約200℃の温度を使用することができる。しかし、本発明の組成物は約105℃という低温で10分以内に硬化して、剥離接着力と粘着力が高い感圧接着剤を生成する。これらの組成物の優れた感圧接着特性は、組成物が硬化し、硬化した組成物から有機溶剤が実質的に除去されたとき発現する。

【0044】本発明の不硬化組成物は、製造後数時間以内に使用するべきであるが、好ましいことにこの製造から使用までの時間間隔(すなわち「貯蔵寿命」)は混合

物を5℃以下の温度に冷却することによって数日に延長することができる。これと同等な、またはこれ以上の

「貯蔵寿命」は、硬化性の混合物と共に二成分系を使用する場合、第二の成分に白金触媒阻害剤を混合することによって実現することができる。本発明の組成物に有用であり、本発明の組成物中でいろいろな硬化時間を示す白金触媒阻害剤は、米国特許第3,189,299号、第3,199,300号、第3,192,191号、第3,344,111号、第3,383,356号、第3,445,420号、第3,453,233号、第3,453,234号、および第3,532,649号ならびに業界で知られているその他の文献に記載されているものである。ここで引用した特許はすべて引用により本明細書に含まれるものとする。本発明の組成物に使用することができる阻害剤の具体例としては、3-メチル-3-ペンテン-1-インおよび3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-インのようなエニ-ン、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オールおよびフェニルブチノールのようなアルキニルアルコール、マレイン酸のアルキルエステルおよび置換アルキルエステルのような不飽和エステル、ならびにポリメチルビニルシクロシロキサンがある。本発明で使用するのに好ましい阻害剤はジアルキルマレートであり、ジメチルマレートが最も好ましい。

【0045】白金触媒阻害剤の有効性はその化学的組成、物理的性質、濃度などに依存する。本発明の目的からみて個々の白金触媒阻害剤の有効量は日常の実験によって決定することができる。白金触媒阻害剤の多くは比較的揮発性であるので、本発明の組成物に添加するには製造プロセスの加熱および/または減圧操作が完了した後にするのが好ましい。しかし、最大の効力を得るには、白金触媒阻害剤を本発明の組成物に添加するのを、成分(A)、(C) (i) および/または (C) (ii) またはこれらを含む部分の混合と少なくとも同時に、好ましくはその後にするべきである。

【0046】白金触媒阻害剤を含有している場合の本発明の組成物は、たとえば室温または高温での蒸発などで阻害剤を除去することによって硬化させることができる。ほとんどの場合硬化はまた、組成物を約80～約200℃、好ましくは約105～約200℃、最も好ましくは約135～約200℃の温度に加熱することによって行なわれる。

【0047】本発明の不硬化組成物は上記した有機溶剤の1種以上に溶かした溶液として使用することもできるし、あるいは溶剤をまったく存在させずに使用することもできる。組成物の総重量に対して10%もの多くの有機溶剤を使用することが可能であるが、溶剤の存在は必須ではない。溶剤を存在させる必要がある場合、そのためには単に組成物の製造過程で使用した溶剤の一部を除

去しないでおくだけでよい。あるいは、組成物の製造過程で使用した溶剤はすべて除去し、同じかまたは異なる溶剤の所望量を添加することができる。当業者には明らかなように、本発明の組成物を適用・塗布する際に補助的に使用する溶剤が製造工程中に使用した溶剤より沸点が高い場合、必要な溶剤交換は上記した二段階で行なうこともできるし、あるいは低い沸点の溶剤を除去する際に混合物中に沸点の高い溶剤を存在させる一段階プロセスでも実施することができる。本発明の組成物の製造工程中、溶剤をいくらかでも除去しようとするならば、特に溶剤を除去するのに加熱および/または減圧を利用するならば、阻害剤や添加剤のような他の揮発性の成分の添加前に溶剤を除去するのが好ましい。溶剤を除去するには、不活性ガス流中への飛沫同伴、蒸発、蒸留、薄膜ストリッピング、噴霧乾燥などの公知の技術のいずれかを利用して、約120℃、好ましくは約100℃を越えない温度と圧力を適当に組み合わせて実施すればよい。

【0048】本発明の組成物は感圧接着剤として有用であり、可撓性であれ剛性であれ固体の支持体にすぐにはりつく。組成物は、ロールコーティング、塗布、噴霧などのような適当なコーティング手段で支持体の表面に単に塗布し、前記のようにして硬化させる。本発明の組成物の用途は完全な未硬化組成物を表面に塗布することに限られないことを理解されたい。たとえば、(A)、

(B) および (C) の混合物の層を固体支持体に塗布した後白金触媒 (D) を添加することも本発明の範囲内である。この場合、必要な混合は (D) が (A)、(B) および (C) の層中へ拡散することによって行なわれる。(D) が支持体上の層全体に充分拡散するまで硬化反応を遅らせるのが好ましい。硬化した組成物中に存在する溶剤は、この組成物を塗布した表面が基体に接着する前に蒸発させるのが好ましいが必須ではない。

【0049】支持体とその支持体が接着する基体の表面は、金属（たとえばアルミニウム、銀、銅、鉄およびこれらの合金）、多孔性材料（たとえば紙、木、皮および繊維）、有機高分子材料（たとえばポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレンやポリビニルフルオライドのようなフルオロカーボンポリマー、シリコーンエラストマー、シリコーン樹脂、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、およびアクリルポリマー）、塗布面、ケイ素含有材料（たとえばコンクリート、煉瓦、シングルブロックおよびガラス、たとえばガラス布）など公知の固体材料のいずれでもよい。ガラス布のような多孔性の材料は、PSAが支持体の一面から他の面に移行するのを妨げる物質が含まれていることが多い。また、フルオロカーボンポリマー支持体の表面を化学的に処理してPSAと表面との接着を高めることもよく知られている。

【0050】本発明の硬化した組成物を担持する固体の支持体は、この組成物が高い粘着力と良好な接着強さを

望ましい組み合わせで所有しているため、任意の固体基体に対して信頼性良く接着する。本発明のPSAを用いて製造することができる有用な物品としては、粘着テープ、ラベル、標章、その他の装飾用または情報としてのしるしなどがある。特に有用な物品は、高温および/または低温の過激な温度条件に耐えることができ、かつそのひとつの面に本発明のポリオルガノシロキサンPSAを担持する可撓性または剛性の支持体からなるものである。そのような物品は、本発明のPSAが所有する高温での安定性と低温での可撓性を十分に活用する。

【0051】好ましい物品は、含浸されたガラス布、ポリエステルポリマー、ポリイミドポリマー、または化学的に処理したフルオロカーボンポリマーでありその少なくともひとつの面に本発明の硬化した組成物を担持する支持体からなる粘着テープである。

【0052】

【実施例の記載】当業者がより容易に本発明を理解できるように、限定する意図のない実施例を以下に例示する。業界で公知の事実に関しては本明細書中で引用した文献を参照されたい。これらの文献は引用したことにより、その内容が本明細書中に含まれているものとする。

【0053】実施例

ポリマーの構造に関して次の略号を使用する。

Mは $(CH_3)_3SiO_{1/2}$

M^Hは $(CH_3)_2(H)SiO_{1/2}$

M^{Vi}は $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}$

Dは $(CH_3)_2SiO_{2/2}$

D^{Vi}は $(CH_3)(CH_2=CH)SiO_{2/2}$

Tは $(CH_3)SiO_{3/2}$

Qは $SiO_{4/2}$

をそれぞれ表わす。

【0054】特に所らない限り、シリコーン樹脂と流体は米国ニューヨーク州ウォータフォード(Waterford)のゼネラル・エレクトリック・シリコーン部門(General Electric Silicone Division)から入手できる。

実施例1：成分混合物の調製

硬化してシリコーン感圧接着剤を形成する高固形分（たとえば95%）の混合物の製造は代理人特許番号第6051-1449号に開示されている。この特許出願の実施例では、R₃SiO_{1/2}（すなわちM）単位とSiO_{4/2}（すなわちQ）単位を約0.7の割合で含みケイ素に結合したヒドロキシ基を約2重量%含むMQ樹脂を使用している。例示すると、MQ樹脂が58重量%とビニルで停止した流体が42重量%の成分Aを作成するには、MQ樹脂（トルエン中固形分60%）279グラムとビニルで停止したジメチルシリコーン（M^{Vi}D¹⁰⁵M^{Vi}）流体121グラムおよびカールシュエット(Karstedt)白金触媒（P15%）0.40gと混合した後、真空ストリッピングにより溶剤のトルエンを除去して固形分95.6%の混合物を得る。この混合物は、ビニルで停

止したシリコン流体上のビニル1当量当たりのビニル当量重量が3986グラムであると記述されている。

【0055】成分Bは、MQ樹脂58重量%と水素で停止した MD^{Vi}_x シリコン流体42重量%とから作成する。これは、MQ樹脂（トルエン中固形分60%）193グラムを水素化流体84グラムと混合して調製する。その後60℃以下の温度の真空ストリッパに通して揮発性の溶剤を除去した。最終混合物は固形分が95.2%であった。この水素化シリコン流体は水素当量重量FEWがケイ素に結合した水素1当量当たり4560グラムとされている。ここでFEWはシリコンポリマーの全分子量をポリマー鎖上のケイ素に結合した水素原子の数で割ることによって決定される。

実施例2：T樹脂架橋剤、 MD^{Vi}_x 含有

この架橋剤は MD^{Vi}_x Tの一般構造をもっており、M/T比が投入比を基準にして1.0、ビニル含量が2.6重量%、ビニル当量重量FEWが1038である。この樹脂はトルエン中の固形分が66.7%で調製した。

【0056】5.35gの成分A、10.0gの成分B、0.21gの MD^{Vi}_x T架橋剤、37ppmの白金触媒および0.035gのマレイン酸ジメチルからなる混合物を調製した。この組成物は計算したSiH/Siビニル比が1.30、MQ樹脂57.10重量%、架橋剤ビニルが20%、平均FEWが3396である。この混合物を、線巻ロッドを用いて厚さ1ミルのポリエステルフィルム上に塗布した。このフィルムを150℃で3

分間硬化させた。残渣のない粘着テープを得た。硬化したシリコン接着剤は厚さ1.7ミル、きれいな鋼製プレートに対する剥離接着力が35オンス/インチ、ポリケン(Polyken)ブローブタックテスターで測定した粘着接着力が510g/cm²である。

実施例3～7：TQ樹脂架橋剤、 MD^{Vi}_x 含有

一般式 MD^{Vi}_x TQ.5Q0.5の樹脂質シリコンコポリマーを調製し、架橋剤として使用した。計算によるとビニル基は2.6重量%、FEWは1038であった。この架橋剤は樹脂中にT単位が存在するため透明なガムである。

【0057】測定量の成分AとB（実施例1）を架橋剤（SiH/Siビニルの比は1.30のままであり、架橋剤のビニル基が混合物中の利用できる全ビニルは20モル%から100モル%に増大した）ならびに約37ppmの白金触媒および高温阻害剤としてのマレイン酸ジメチル0.035gと混合して硬化性組成物を調製した。

【0058】これらの組成物から硬化した接着剤を作成し、その接着特性を実施例2に記載したようにして測定した。いずれも残渣のない状態に硬化した。対応するMQ重量%、架橋剤の当量ビニル、平均<FEW>、および硬化した接着特性を次の表1に示す。

【0059】

【表1】

実験 番号	当量% 架橋剤	SiH /Si ビニル	MQ 重量%	平均 FEW	厚さ ミル	剥離 oz/in 鋼製ブ レート	粘着 g/ cm ² 接着
3	20.00	1.30	57.30	3397	1.80	39	478
4	50.40	1.30	56.40	2500	1.90	30	404
5	67.40	1.30	55.70	2000	1.60	30	374
6	77.50	1.50	55.60	1700	1.80	25	312
7	100.00	1.50	54.50	1038	1.60	25	306

この結果が示しているように、約20モル%から約100モル%までの架橋剤のアルケニルブレンドから、良好な剥離および粘着接着特性を有する感圧接着剤が得られる。さらに、ビニル部分に対するFEWが約1038グラムのブレンドから良好な接着特性を有する硬化したテープが得られた。

実施例8～12：TQ樹脂架橋剤、 MD^{Vi}_x 含有

実施例3～7と同じ架橋剤を使用した。組成物のSiHとSiビニル比が硬化した接着剤の特性に及ぼす影響を

例示するために以下の組成物を調製した。測定した量の成分AとBを、全ビニルの約20モル%が架橋剤のビニルとなるように架橋剤と混合した。対応するMQの重量%、SiH/Siビニル比、組成物の平均<FEW>、ならびに硬化した接着剤の厚さ、剥離およびポリケン(Polyken)粘着接着値を表11に示す。

【0060】

【表2】

実験 番号	当量% 架橋剤	SiH /Si ビニル	MQ 重量%	厚さ ミル	剥離 oz/in 鋼製ブ レート	粘着 g/ cm ² 接着	硬化 品質
----------	------------	-------------------	-----------	----------	---------------------------	-----------------------------------	----------

表 11

8	50.40	1.00	56.10	1.90	<10	N/A	残渣あり
9	20.00	1.00	57.30	2.10	51	466	残渣あり
10	20.00	5.00	57.80	1.60	28	268	残渣なし
11	20.00	10.00	58.00	1.70	26	290	残渣なし
12	20.00	15.00	58.00	1.90	<10	N/A	残渣少し

この一連の実施例は、約1.0から約15.0までのSiH/Siビニル比を有すると良好な硬化応答を示すことを立証している。この好ましい範囲から外れると硬化が遅くなったり不完全になったりし得る。

実施例13～18: Q樹脂架橋剤、D^{Vi}含有

Q単位を主体とする樹脂のさまざまなコポリマー構造の有用性を例証するために、ここではいろいろなビニル含量とM/Q比を有するMD^{Vi}Q樹脂架橋剤を使用する。

対応するビニルの重量%、架橋剤VEW、これらの架橋

剤のM/Qモル比を表IIIに示す。これらの架橋剤を含有する組成物を、混合組成物のビニル架橋剤のビニル部分のモル%、SiH/Siビニル比、MQレベルの重量%、および平均<VEW>、ならびに実施例2に詳細に記載した手順に従って作成したテープの性質と共に表IVに示す。

【0061】

【表3】

表 III

実験	架橋剤中のビニル重量%	架橋剤のVEW	M/Qモル比 (注*)
13	3.2	844	0.8
14	2.7	1000	0.62
15	2.7	1000	0.8
16	1.5	1800	0.8

【0062】

【表4】

表 IV

実験	当量%	SiH/Si 架橋剤	MQ 重量%	平均 VEW	厚さ ミル	剥離 oz/ in 鋼製 プレート	粘着 g/ cm ²
13	20.00	1.30	57.40	3358	1.50	35	364
14	20.00	1.30	57.40	3389	1.70	36	426
15	16.80	1.35	57.50	3484	1.80	41	590
16	20.00	1.30	57.00	3549	1.60	33	444

表IVに示されているように、約844程度の低いVEWの架橋剤を使用して良好な接着特性が達成された。さらに、さまざまなM/D/Q構造の樹脂質コポリマーが感圧接着剤の製造に有効な架橋剤である。

実施例17および18: Q樹脂架橋剤、M^{Vi}含有
D^{Vi}の代わりにM^{Vi}を含有する樹脂質架橋剤を製造した。これは、ビニルが約0.93重量%であり、M 0.755 M^{Vi}x Qと表わされる構造をもっている。対応するVEWはケイ素に結合したビニルの1当量につき2903グラムである。これは室温で固体の材料である。

【0063】実施例17の組成物は、5.35gの成分A、10.0gの成分B（実施例1）、37ppmのPt触媒、および0.035gのマレイン酸ジメチルから

なる混合物に0.24gの架橋剤を添加することによって調製する。架橋剤ビニルは全ビニルブレンドの約13.3モル%である。この混合物は、SiH/Siビニル比が1.41、MQ樹脂が57重量%、平均の<VEW>がビニル残基当たり3842グラムである。1.0ミルのポリ（エチレンテレフタレート）フィルム上で硬化させた1.50ミルの接着剤を作成した。これは、剥離接着力が40オンス/インチ、ポリケン（Polyken）粘着力が376g/cm²であり、残渣はない。

【0064】実施例18では、実施例17に示したブレンドの代わりにこのMD.755 M^{Vi}x Q架橋剤のみを反応性ビニル源として使用した。この100%架橋剤は、1.21gの架橋剤を、10.0gの成分B（実施例

1)、約37ppmのPl触媒および0.035gのマレイン酸ジメチルと混合することによって調製する。この混合物は、SiII/SiIビニル比が2.10、MQ樹脂が51.4%、平均した<VEW>が架橋剤と同じビニル残基当たり2903gである。残渣のない完全に硬化したシリコン粘着テープを作成した。1ミルのポリエステルフィルム上の1.60ミルの接着剤に対して剥離接着力は33オンス/インチ、ポリケン(Polyken)粘着力は396g/cm²である。

実施例19:線状シリコンポリマー、 D^{Vi} 含有 M^{Vi} D142 D^{Vi} 4.8 M^{Vi} という構造のビニル含有シリコンポリマーを架橋剤として使用した。この架橋剤の計算したビニル重量%は1.6またはVEWがビニル残基当たり1633gであった。0.22gの架橋剤、5.35gの成分A、10.0gの成分B、37ppmのPl

触媒、および0.035gのマレイン酸ジメチル阻害剤を混合することによって混合組成物を調製した。この混合物は、MQ樹脂が57重量%、SiII/SiIビニル比が1.30、架橋剤ビニルが20モル%である。

【0065】この組成物から1.0ミルのポリエステル上で1.7ミルの硬化した接着剤を作成した。剥離接着力は31オンス/インチ、ポリケン(Polyken)粘着力は348g/cm²である。その他のさまざまな修正が当業者には明らかであり、本発明の技術思想と範囲から外れることなく容易になし得るものと理解される。したがって、特許請求の範囲に記載した本発明の範囲は上記説明に限定されることはなく、本発明に内在する特許性のある新規な特徴のすべては、当業者がその均等物として扱う特徴のすべてと共に特許請求の範囲に記載された本発明の範囲内に入るものである。

フロントページの続き

(72)発明者 ウィリアム・エドワード・クーパー
アメリカ合衆国、ニュー・ヨーク州、ステイ
ーブントウン、プレスバイテリアン・ヒ
ル・ロード、30番